

10/532416

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО  
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ  
(РОСПАТЕНТ)



ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИНСТИТУТ  
ПРОМЫШЛЕННОЙ СОБСТВЕННОСТИ

Бережковская наб., 30, корп. 1, Москва, Г-59, ГСП-5, 123995  
Телефон 240 60 15. Телекс 114818 ПДЧ. Факс 243 33 37

PCT/RU03/00440

Наш № 20/12-701

«17» декабря 2003 г.

REC'D 21 JAN 2004

WIPO PCT

## СПРАВКА

Федеральный институт промышленной собственности (далее – Институт) настоящим удостоверяет, что приложенные материалы являются точным воспроизведением первоначального описания, формулы, реферата и чертежей (если имеются) заявки № 2002128364 на выдачу патента на изобретение, поданной в Институт в октябре месяце 23 дня 2002 года (23.10.2002).

Название изобретения:

Способ получения присадки к смазочным  
материалам (варианты)

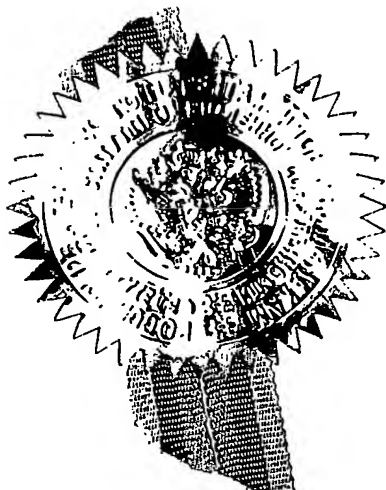
Заявитель:

Институт нефтехимического синтеза РАН  
им. А.В.Топчиева (ИНХС РАН)

Действительные авторы:

БАКУНИН Виктор Николаевич  
КУЗЬМИНА Галина Николаевна  
ПАРЕНАГО Олег Павлович

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)



Заведующий отделом 20

А.Л.Журавлев



МПК С 10 М 159/18

## СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПРИСАДКИ К СМАЗОЧНЫМ МАТЕРИАЛАМ (ВАРИАНТЫ)

Изобретение относится к области нефтехимии, более конкретно к серосодержащим соединениям молибдена и их использованию в качестве присадок к смазочным материалам, понижающих коэффициент трения.

Хорошо известно, что для экономии расхода топлива и для уменьшения износа деталей машин при трении в смазочные масла вводят антифрикционные присадки (модификаторы трения). Известно также, что в качестве модификаторов трения используют маслорастворимые комплексные соединения молибдена, включающие в качестве лигандов атомы серы, азота или фосфора.

Так, например, в патенте США [1] описан способ получения присадки к смазочному маслу на основе тиомолибдата тетраалкил(алкенил)аммония, улучшающей антифрикционные свойства масла. К недостаткам предложенного способа относится использование в составе одного из исходных компонентов, а именно в тетраалкиламмоний галогенидах, в качестве углеводородных радикалов достаточно труднодоступных и дорогих алкильных и алкенильных групп растительных масел и жиров, например, какао или соевого масла.

Известен способ [2], в котором присадки к смазочным маслам получают реакцией серосодержащего органического соединения, имеющего подвижный атом водорода, с пентахлоридом молибдена. Выделенный в результате реакции продукт содержал 3% молибдена и около 1% хлора, что является нежелательным по экологическим причинам и из-за возможной коррозионной активности продукта.

Молибденсодержащую присадку к маслам, проявляющую антифрикционные и антиокислительные свойства, получают, как описано в патенте США [3], в три стадии, где на первой стадии проводят реакцию триглицерида растительного масла с азотсодержащим соединением, на второй – взаимодействие продукта с соединением молибдена и на третьей – реакцию полученного продукта с серой или с серосодержащим соединением. К недостаткам способа следует отнести достаточное

сложный путь синтеза (многостадийность, наличие инертной атмосферы, жестко ограниченные температурные интервалы).

Известны способы [4.5], где присадки к маслам получают на основе дитиокарбаминовых комплексов молибдена. Эти присадки обладают полифункциональными (в том числе антифрикционными) свойствами, но их синтез весьма сложен и включает использование токсичных реагентов, например, сероуглерода.

Известен способ, согласно которому присадку к маслам получают на основе смеси модификатора трения (азот- или кислородсодержащее органическое соединение) с трехядерным серосодержащим комплексом молибдена, включающим в качестве лигандов дитиокарбаминовые группы [6]. К недостаткам способа относится сложный состав присадки и многостадийный синтез молибденорганического соединения.

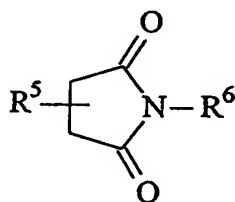
Наиболее близким аналогом заявляемого изобретения является способ [7], в котором антифрикционную присадку получают в виде химически модифицированных наночастиц трисульфида молибдена. В этом способе наночастицы трисульфида молибдена получают путем формирования обращенных микроэмульсий типа "вода в масле", стабилизированных поверхностно-активными веществами, и содержащих водорастворимые соли молибденовой кислоты в водной фазе, переводом их в соли тиомолибденовой кислоты реакцией с сероводородом и последующим выделением наночастиц  $\text{MoS}_3$ , предварительно обработанных модифицирующими соединениями. В результате получают стабильные в углеводородных средах, в том числе в маслах, наночастицы трисульфида молибдена, проявляющие высокую эффективность в качестве антифрикционных присадок. К недостаткам этого способа следует отнести низкую технологичность синтеза присадки, связанную с проведением процесса в сильно разбавленных органических растворах, и с использованием в качестве реагента сероводорода.

Задачей предполагаемого изобретения является разработка удобного и технологичного способа получения присадки к смазочным материалам на основе химически модифицированных наночастиц трисульфида молибдена и его производных.

Для решения поставленной задачи предложен настоящий способ получения присадки к смазочным материалам, предусматривающий два варианта его осуществления.

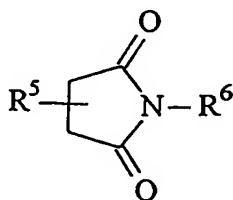
Согласно первому варианту в способе получения присадки к смазочным материалам на основе химически модифицированных наноразмерных частиц три-

сульфида молибдена и его производных наночастицы трисульфида молибдена и его производных получают из солей тиомолибденовой кислоты общей формулы  $M_2MoS_4 \cdot xO_x$ , где  $M = NH_4, Na$ ,  $x = 0-3$  в присутствии двух модификаторов, из которых в качестве первого используют тетраалкиламмонийные соли или смеси солей общей формулы  $R^1R^2R^3R^4NX$ , где  $R^1, R^2, R^3$  и  $R^4$ , одинаковые или разные, выбирают из группы, включающей  $C_1-C_{16}$  алкил,  $X = Cl, Br$ , а в качестве второго - производные сукцинимиды общей формулы



где  $R^5$  = нормальный или разветвленный алкил или олигоалкилен с молекулярной массой от 140 до примерно 1000,  $R^6$  выбирают из группы, включающей  $H, -C(=O)NH_2, -(CH_2CH_2NH)_nCH_3$ ,  $n = 1-4$ , причем процесс ведут путем термической обработки гомогенизированной в полярном растворителе смеси соли тиомолибденовой кислоты и первого или второго модификатора, охлаждения полученной смеси и последующего добавления второго или первого модификатора соответственно.

Второй вариант осуществления способа по изобретению заключается в том, что наночастицы трисульфида молибдена и его производных получают из солей молибденовой кислоты формулы  $M_2MoO_4$ , где  $M = NH_4, Na$  и донора серы, в качестве которого используют неорганический сульфид или полисульфид общей формулы  $M'_2S_n$ , где  $M' = NH_4, Na$ ,  $n = 1-4$ , или тиомочевину, в присутствии двух модификаторов, из которых в качестве первого используют тетраалкиламмонийные соли или смеси солей общей формулы  $R^1R^2R^3R^4NX$ , где  $R^1, R^2, R^3$  и  $R^4$ , одинаковые или разные, выбирают из группы, включающей  $C_1-C_{16}$  алкил,  $X = Cl, Br$ , а в качестве второго - производные сукцинимиды общей формулы



где  $R^5$  = нормальный или разветвленный алкил или олигоалкилен с молекулярной массой от 140 до примерно 1000,  $R^6$  выбирают из группы, включающей H,  $-C(=O)NH_2$ ,  $-(CH_2CH_2NH)_nCH_3$ ,  $n = 1-4$ , причем процесс ведут путем термической обработки гомогенизированной в полярном растворителе смеси соли молибденовой кислоты и первого или второго модификатора, охлаждения полученной смеси и последующего добавления второго или первого модификатора соответственно.

В предложенном способе, согласно любому варианту реализации, термическую обработку ведут при температуре 150-220 °C в течение 1-2 часов, а в качестве растворителя используют метанол, этанол, пропанол, изопропанол, н-бутанол, изобутанол, втор-бутанол, ацетон или изооктан.

Тетраалкиламмонийную соль выбирают из группы, включающей триаприлметиламмоний хлорид (Аликват 336), метилтриалкил( $C_8-C_{10}$ )аммоний хлорид (Адоген 464), цетилтриметиламмоний хлорид (ЦТАБ).

Продукт, полученный по любому варианту осуществления способа, фильтруют с целью отделения твердых примесей и удаляют остатки летучих органических растворителей в вакууме. Весь процесс получения можно проводить в одном сосуде без промежуточных стадий выделения и/или очистки, без вовлечения больших количеств органических растворителей.

Полученный продукт представляет собой вязкую жидкость темно-коричневого цвета, легко смешивающуюся с углеводородами и нефтяными маслами с образованием прозрачных растворов или композиций, имеющих окраску от красно-коричневой до коричневой. Содержание молибдена в продукте составляет обычно от 0,5 до 2,0% вес. Растворы полученного продукта представляют собой стабильные дисперсии поверхностно-модифицированных наночастиц трисульфида молибдена, что подтверждено данными электронной спектроскопии в УФ и видимой области (Рис.1) и малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (SAXS) (Рис.2). Метод SAXS позволяет определить размеры неорганического ядра наночастиц, которые находятся в пределах от 1 до 6 нм и, в отличие от поверхностно-модифицированных наночастиц описанных в [7], характеризуются монодисперсным распределением по размерам. Последнее обстоятельство позволяет предполагать более высокую степень воспроизводимости синтеза.

Нижеследующие примеры иллюстрируют настоящее изобретение, но никоим образом не ограничивают его область.

Пример 1.

Гомогенную смесь, полученную перемешиванием при 60°C 0,12 г тетрамолибдата аммония, 3,0 г метилтриалкил(C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub>)аммоний хлорида (Адоген® 464) и 5 мл метанола подвергают термической обработке при 200°C в течение 2 ч, остаток продукта составляет 30% суммарной первоначальной массы компонентов. К остатку продукта добавляют 4,2 г алкенилсукцинимиды и 5 мл хлороформа, перемешивают магнитной мешалкой, фильтруют через фильтр «синяя лента», растворитель удаляют в вакууме. Содержание молибдена в продукте составляет 1,22%.

В УФ-спектре полученного продукта отсутствуют полосы поглощения, соответствующие тетрамолибдату аммония.

Пример 2.

Гомогенную смесь, полученную перемешиванием при 60°C 0,12 г тетрамолибдата аммония, 3,0 г трикаприлметиламмоний хлорида (Аликват® 336) и 5 мл метанола подвергают термической обработке при 200°C в течение 2 ч, остаток продукта составляет 29% суммарной первоначальной массы компонентов. К остатку продукта добавляют 4,2 г алкенилсукцинимиды и 5 мл хлороформа, перемешивают магнитной мешалкой, фильтруют как в п.1, растворитель удаляют в вакууме. Содержание молибдена в продукте составляет 1,25%.

Пример 3.

Гомогенную смесь, полученную перемешиванием при 60°C 0,12 г тетрамолибдата аммония, 3,0 г цетилтриметиламмоний хлорида (ЦТАБ) и 10 мл смеси метанол-хлороформ 1:1, подвергают термической обработке при 200°C в течение 2 ч, остаток продукта составляет 55% суммарной первоначальной массы компонентов. К остатку продукта добавляют 4,2 г алкенилсукцинимиды и 5 мл хлороформа, перемешивают магнитной мешалкой, фильтруют, растворитель удаляют в вакууме. Содержание молибдена в продукте составляет 1,36%.

Пример 4.

Гомогенную смесь, полученную перемешиванием при 60°C 0,12 г тетратиомолибдата аммония, 1,5 г ЦТАБ и 1,5 г Адоген и 10 мл смеси метанол-хлороформ 1:1 подвергают термической обработке при 200°C в течение 2 ч, остаток продукта составляет 42% суммарной первоначальной массы компонентов. К остатку продукта добавляют 4,2 г алкенилсукцинимиды и 5 мл хлороформа, перемешивают магнитной мешалкой, фильтруют, растворитель удаляют в вакууме. Содержание молибдена в продукте составляет 1,38%.

#### Пример 5.

Гомогенную смесь, полученную перемешиванием при 60°C 0,12 г тетратиомолибдата аммония, 3,0 г Адоген и 5 мл метанола подвергают термической обработке при 180°C в течение 2 ч, остаток продукта составляет 29% первоначальной массы компонентов. К остатку продукта добавляют 4,2 г алкенилсукцинимиды и 5 мл хлороформа, перемешивают магнитной мешалкой, фильтруют, растворитель удаляют в вакууме. Содержание молибдена в продукте составляет 1,19%.

#### Пример 6.

Гомогенную смесь, полученную перемешиванием при 60°C 0,12 г тетратиомолибдата аммония, 3,0 г Адоген и 5 мл метанола подвергают термической обработке при 210°C в течение 2 ч, остаток продукта составляет 27,5% первоначальной массы компонентов. К остатку продукта добавляют 4,2 г алкенилсукцинимиды и 5 мл хлороформа, перемешивают магнитной мешалкой, фильтруют, растворитель удаляют в вакууме. Содержание молибдена в продукте составляет 1,25%.

#### Пример 7.

Гомогенную смесь, полученную перемешиванием при 60°C 0,24 г тетратиомолибдата аммония, 3,0 г Адоген и 5 мл ацетона подвергают термической обработке при 200°C в течение 2 ч, остаток продукта составляет 26,2% первоначальной массы компонентов. К остатку продукта добавляют 4,2 г алкенилсукцинимиды и 5 мл хлороформа, перемешивают магнитной мешалкой, фильтруют, растворитель удаляют в вакууме. Содержание молибдена в продукте составляет 2,92%.

#### Пример 8.

Гомогенную смесь, полученную перемешиванием при 60°C 0,12 г тетратиомолибдата аммония, 3,0 г Адоген и 5 мл метанола подвергают термической обработке при 200°C в

течение 2 ч, остаток продукта составляет 28,2% первоначальной массы компонентов. К остатку продукта добавляют 4,2 г алкенилсукцинимидного производного карбамида и 5 мл хлороформа, перемешивают магнитной мешалкой, фильтруют, растворитель удаляют в вакууме. Содержание молибдена в продукте составляет 1,22%.

#### Пример 9.

Гомогенную смесь, полученную перемешиванием при 60°C 0,24 г тетратиомолибдата аммония, 3,0 г Адоген и 5 мл метанола, подвергают термической обработке при 200°C в течение 2 ч, остаток продукта составляет 30,1% первоначальной суммарной массы компонентов. К остатку добавляют 4,2 г N-алкиленаминного производного алкенилсукцинимиды и 5 мл хлороформа, перемешивают магнитной мешалкой, фильтруют, растворитель удаляют в вакууме. Содержание молибдена в продукте составляет 1,19%.

#### Пример 10.

Способ получения по примеру 1, отличающийся тем, что вместо метанола используют этанол.

#### Пример 11.

Способ получения по примеру 1, отличающийся тем, что вместо метанола используют пропанол.

#### Пример 12.

Способ получения по примеру 1, отличающийся тем, что вместо пропанола используют изопропанол.

#### Пример 13.

Способ получения по примеру 1, отличающийся тем, что вместо метанола используют н-бутанол.

#### Пример 14.

Способ получения по примеру 1, отличающийся тем, что вместо метанола используют изобутанол.

#### Пример 15.

Способ получения по примеру 1, отличающийся тем, что вместо метанола используют втор-бутанол.



Пример 16.

Способ получения по примеру 9, отличающийся тем, что вместо тетратиомолибдата аммония используют тритиомолибдат аммония.

Пример 17.

Способ получения по примеру 9, отличающийся тем, что вместо тетратиомолибдата аммония используют дитиомолибдат аммония.

Пример 18.

Способ получения по примеру 9, отличающийся тем, что вместо тетратиомолибдата аммония используют монотиомолибдат аммония.

Пример 19.

Гомогенную смесь, полученную перемешиванием при 60°C 0,0095 г молибдата аммония и 0,0113 г  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  и 0,0360 г Адоген в 1 мл метанола, подвергают термической обработке при 200°C в течение 30 мин. Остаток продукта после термообработки составляет 48% суммарной массы исходных компонентов. К остатку добавляют 0,0420 г алкенилсукцинимид, 1 мл хлороформа, перемешивают магнитной мешалкой, фильтруют через фильтр «синяя лента», затем удаляют растворитель в вакууме. Содержание молибдена в продукте составляет 1,35%.

Пример 20.

Способ получения по примеру 1, отличающийся тем, что сначала гомогенизируют 0,12 г тетратиомолибдата аммония и 4,2 г алкенилсукцинимид, подвергают смесь термической обработке при 180-200°C в течение 1 часа, затем к остатку добавляют 3,0 г Адогена, гомогенизируют и подвергают термической обработке при 180-200°C в течение 1 часа. Остаток растворяют в хлороформе, фильтруют, растворитель удаляют в вакууме. В результате получают продукт с содержанием молибдена 0,66%.

Пример 21.

Гомогенную смесь, полученную перемешиванием при 60°C 0,0102 г молибдата аммония, 0,0320 г Адогена и 0,0101 г тиомочевины и 5 мл метанола подвергают термической обработке при 200°C в течение 2 ч. Остаток продукта после термообработки составляет 43,0% суммарной массы исходных компонентов. К остатку добавляют 5 мл хлороформа, перемешивают магнитной мешалкой, фильтруют и затем

упаривают растворитель в вакууме. Содержание молибдена в продукте составляет 2,35%.

#### Пример 22.

Гомогенную смесь, полученную перемешиванием при 60°C 0,0101 г молибдата аммония, 0,0315 г Адоген, 0,0145 г  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и 5 мл метанола подвергают термической обработке при 200°C в течение 2 ч. Остаток продукта после термической обработки составляет 39,0% суммарной массы исходных компонентов. К остатку добавляют 5 мл хлороформа, перемешивают магнитной мешалкой, фильтруют и затем упаривают растворитель в вакууме. Содержание молибдена в продукте составляет 1,31%.

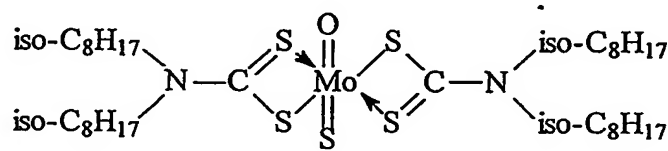
Все результаты сведены в таблицу 1.

Ниже приведены характеристики образцов антифрикционных присадок на основе поверхностно-модифицированных наночастиц трисульфида молибдена, полученных в примерах 1-22.

Образец №	Выход, % вес	Концентрация молибдена, % вес.	Соотношение Мо:S, моль/моль	Средний размер частиц, Å
O-1	26,1	1,34	1:2,5	27,3
O-2	31,3	1,25	1:2,7	32,4
O-3	20,3	1,36	1:3,1	28,1
O-4	22,0	1,38	1:2,8	28,4
O-5	22,4	1,19	1:2,9	26,7
O-6	27,5	1,25	1:2,7	33,3
O-7	33,8	2,92	1:2,9	30,5
O-8	31,2	1,22	1:2,6	29,0
O-9	35,9	1,19	1:2,5	29,6
O-10	37,4	1,08	1:3,2	28,9
O-11	27,6	1,32	1:2,7	29,4
O-12	21,1	1,40	1:2,7	27,9
O-13	25,8	1,11	1:2,5	26,9
O-14	19,7	2,03	1:2,8	26,8
O-15	26,1	1,56	1:2,1	24,7
O-16	22,6	1,34	1:1,8	31,4
O-17	35,2	0,98	1:1,1	34,3
O-18	20,3	2,56	1:2,3	28,1
O-19	15,9	1,35	1:2,6	28,2
O-20	30,5	0,66	1:2,7	27,2
O-21	27,0	2,35	1:3,0	26,7
O-22	20,6	2,31	1:3,1	29,6

## ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛУЧЕННЫХ НАНОЧАСТИЦ

Трибологические свойства полученных антифрикционных присадок на основе поверхностно-модифицированных наночастиц трисульфида молибдена исследовали для их композиций в турбинном масле Т46 с использованием вибротрибометра SRV (фирма Optimol, Германия). Условия испытания: пара трения шар-плоскость; амплитуда колебания 1 мм, частота 50 Гц; осевая нагрузка изменяется от 20 до 600 Н ступенчато, по 1 мин каждая площадка, с шагом 50 Н. Измеряется величина коэффициента трения, испытание считается законченным, если величина коэффициента трения превысит 0,22, или если происходит задиры (автоматическая остановка). Композиции масла готовили смешением Т46 с 5% вес. образцов О-1 – О-22. В качестве образца для сравнения используют поверхностно-модифицированные наночастицы трисульфида молибдена, полученные в соответствии с [7] (образец  $[\text{MoS}_x]$ ), а также дитиокарбамат молибдена формулы III.



III

Ниже приведены данные трибологических испытаний для некоторых образцов.

Образец №	Количество Мо в масле, частей на миллион	Минимальный коэффициент трения	Критическая нагрузка, Н
О-1	670	0,065	Нет
О-2	625	0,065	Нет
О-4	690	0,065	Нет
О-19	675	0,066	600
О-21	1175	0,060	Нет
образец $[\text{MoS}_x]$	650	0,065	600
Дитиокарбамат Мо III	1000	0,067	550

Таким образом, предложенный способ позволяет получать антифрикционную присадку на основе поверхностно-модифицированных наночастиц трисульфида молибдена, образующую прозрачные, стабильные дисперсии в углеводородах и нефтяных маслах, а также эффективно снижающие коэффициент трения между металлическими поверхностями и повышающие критическую нагрузку растворителей в вакууме. Весь процесс получения можно проводить в одном сосуде без промежуточных стадий

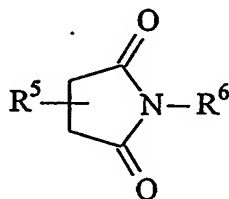
выделения и/или очистки, без вовлечения больших количеств органических растворителей.

Источники информации, принятые во внимание:

1. Пат. США N 4,400,282 (23.08.1983)
2. Пат. США N 4,474,673 (02.10.1984)
3. Пат. США N 4,765,918 (23.08.1988)
4. Пат. США N 6,117,826 (12.09.2000)
5. Пат. США N 6,245,725 (12.06. 2001)
6. Пат. Великобритании N 2 359 092 (15.08.2001)
7. Заявка на патент США WO 01/94504 A2 (13.12.2001)

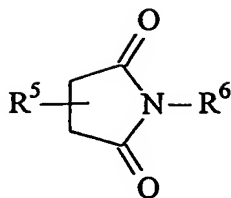
## ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Соединения присадки к смазочным материалам на основе химически модифицированных наноразмерных частиц трисульфида молибдена и его производных, отличающиеся тем, что наночастицы трисульфида молибдена и его производных представляют собой тиомолибденовую кислоту общей формулы  $M_2MoS_{4-x}O_x$ , где  $M = NH_4, Na$  и др. или ее соли в присутствии двух модификаторов, из которых в качестве первого используют алкиламмонийные соли или смеси солей общей формулы  $R^1R^2R^3R^4NX$ , где  $R^1, R^2, R^3$  и  $R^4$ , одинаковые или разные, выбирают из группы, включающей  $C_1-C_{16}$  алкил,  $X = Cl, Br$ , а в качестве второго - производные сукцинимиды общей формулы



где  $R^5$  = нормальный или разветвленный алкил или олигоалкилен с длиной цепи от 140 до примерно 1000,  $R^6$  выбирают из группы, включающей  $(CH_2)_nNHCH_3$ ,  $n = 1-4$ , причем процесс ведут путем термической обработки гомогенизированной в полярном растворителе смеси соли тиомолибденовой кислоты и первого или второго модификатора, охлаждения полученной смеси и последующего добавления второго или первого модификатора соответственно.

2. Соединения присадки к смазочным материалам на основе химически модифицированных наноразмерных частиц трисульфида молибдена и его производных, отличающиеся тем, что наночастицы сульфида молибдена и его производных получают из солей молибденовой кислоты формулы  $M_2MoO_4$ , где  $M = NH_4, Na$  и др. или ее соли, в качестве которого используют неорганический сульфид или полисульфиды общей формулы  $M'S_n$ , где  $M' = NH_4, Na$ ,  $n = 1-4$ , или тиомочевину, в присутствии двух модификаторов, из которых в качестве первого используют алкиламмонийные соли или смеси солей общей формулы  $R^1R^2R^3R^4NX$ , где  $R^1, R^2, R^3$  и  $R^4$ , одинаковые или разные, выбирают из группы, включающей  $C_1-C_{16}$  алкил,  $X = Cl, Br$ , а в качестве второго - производные сукцинимиды общей формулы



где  $R^5$  = нормальный или разветвленный алкил или олигоалкилен с молекулярной массой от 140 до примерно 1000,  $R^6$  выбирают из группы, включающей H,  $-C(=O)NH_2$ ,  $-(CH_2CH_2NH)_nCH_3$ ,  $n = 1-4$ , причем процесс ведут путем термической обработки гомогенизированной в полярном растворителе смеси соли молибденовой кислоты и первого и/или второго модификатора, охлаждения полученной смеси и последующего добавления второго и/или первого модификатора соответственно.

3. Способ по пункту 1 или 2, отличающийся тем, что термическую обработку ведут при температуре 150-220 °C в течение 1-2 часов.

4. Способ по пункту 1 или 2, отличающийся тем, в качестве растворителя используют метанол, этанол, пропанол, изопропанол, н-бутанол, изобутанол, втор-бутанол, ацетон или изооктан.

Таблица 1

Пример №	Соль тиомолибденовой кислоты (количество, г)/растворитель	Соль четвертичного аммониевого основания (количество, г)	Неорганический сульфид (количество, г)	Производное сукцинимид (количество, г)	Температура синтеза	
					Стадия 1, °C	Стадия 2, °C
1	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> MoS <sub>4</sub> (0,12)/нет	Адоген® 464 (3,0)	Нет	II.1 (4,2)	60	200
2	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> MoS <sub>4</sub> (0,12)/метанол	Аликват® 336 (3,0)	Нет	II.1 (4,2)	60	200
3	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> MoS <sub>4</sub> (0,12)/метанол	ЦТАБ (3,0)	Нет	II.1 (4,2)	60	200
4	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> MoS <sub>4</sub> (0,12)/метанол	ЦТАБ:Адоген 1:1 (3,0)	Нет	II.1 (4,2)	60	200
5	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> MoS <sub>4</sub> (0,12)/метанол	Адоген (3,0)	Нет	II.1 (4,2)	60	180
6	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> MoS <sub>4</sub> (0,12)/метанол	Адоген (3,0)	Нет	II.1 (4,2)	60	210
7	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> MoS <sub>4</sub> (0,24)/метанол	Адоген (3,0)	Нет	II.1 (4,2)	60	200
8	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> MoS <sub>4</sub> (0,12)/метанол	Адоген (3,0)	Нет	II.2 (4,2)	60	200
9	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> MoS <sub>4</sub> (0,12)/метанол	Адоген (3,0)	Нет	II.3 (4,2)	60	200
10	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> MoS <sub>4</sub> (0,12)/этанол	Адоген (3,0)	Нет	II.1 (4,2)	60	200
11	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> MoS <sub>4</sub> (0,12)/пропанол	Адоген (3,0)	Нет	II.1 (4,2)	60	200
12	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> MoS <sub>4</sub> (0,12)/изопропанол	Адоген (3,0)	Нет	II.1 (4,2)	60	200
13	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> MoS <sub>4</sub> (0,12)/н-бутанол	Адоген (3,0)	Нет	II.1 (4,2)	60	200
14	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> MoS <sub>4</sub> (0,12)/изобутанол	Адоген (3,0)	Нет	II.1 (4,2)	60	200
15	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> MoS <sub>4</sub> (0,12)/втор-бутанол	Адоген (3,0)	Нет	II.1 (4,2)	60	200
16	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> MoOS <sub>3</sub> (0,12)/метанол	Адоген (3,0)	Нет	II.1 (4,2)	60	200
17	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> MoO <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (0,15)/метанол	Адоген (3,0)	Нет	II.1 (4,2)	60	200
18	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> MoO <sub>3</sub> S (0,21)/метанол	Адоген (3,0)	Нет	II.1 (4,2)	60	200
19	(NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> (0,0095)/бензол	Адоген (0,03)	Na <sub>2</sub> S (0,0119)	II.1 (0,04)	60	200
20	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> MoS <sub>4</sub> (0,12)/метанол	Адоген (3,0)	Нет	II.1 (4,2)	60	200
21	(NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> (0,0095)/бензол	Адоген (0,03)	Тиомочевина (0,01)	II.1 (0,04)	60	200
22	(NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> (0,0095)/бензол	Адоген (0,03)	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5H <sub>2</sub> O (0,01)	II.1 (0,04)	60	200

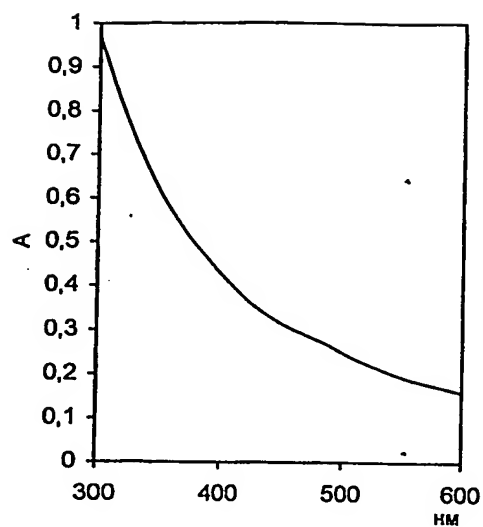


Рисунок 1. Электронный спектр раствора модифицированных наночастиц трисульфида молибдена в хлороформе.

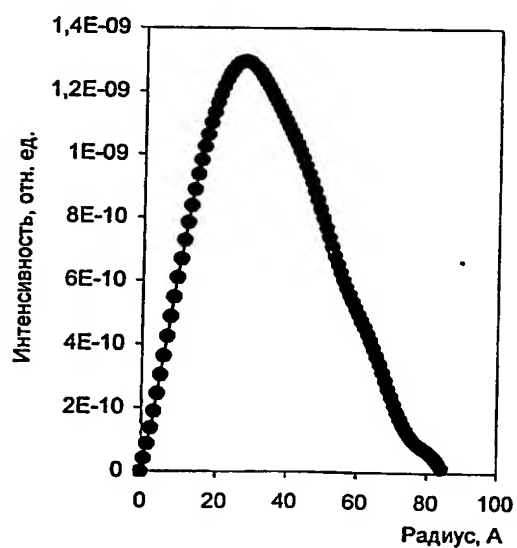


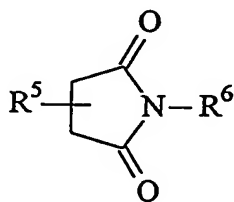
Рисунок 2. Распределение модифицированных наночастиц трисульфида молибдена по размерам (данные SAXS, раствор в тетрагидрофуране).



## РЕФЕРАТ

Изобретение относится к области нефтехимии, более конкретно к серосодержащим соединениям молибдена и их использованию в качестве присадок к смазочным материалам, понижающих коэффициент трения.

Согласно первому варианту наночастицы трисульфида молибдена и его производных получают из солей тиомолибденовой кислоты общей формулы  $M_2MoS_{4-x}O_x$ , где  $M = NH_4, Na$ ,  $x = 0-3$  в присутствии двух модификаторов, из которых в качестве первого используют тетраалкиламмонийные соли или смеси солей общей формулы  $R^1R^2R^3R^4NX$ , где  $R^1, R^2, R^3$  и  $R^4$ , одинаковые или разные, выбирают из группы, включающей  $C_1-C_{16}$  алкил,  $X = Cl, Br$ , а в качестве второго - производные сукцинимиды общей формулы



где  $R^5$  = нормальный или разветвленный алкил или олигоалкилен с молекулярной массой от 140 до примерно 1000,  $R^6$  выбирают из группы, включающей  $H$ ,  $-C(=O)NH_2$ ,  $-(CH_2CH_2NH)_nCH_3$ ,  $n = 1-4$ , причем процесс ведут путем термической обработки гомогенизированной в полярном растворителе смеси соли тиомолибденовой кислоты и первого или второго модификатора, охлаждения полученной смеси и последующего добавления второго или первого модификатора соответственно.

Второй вариант осуществления способа предусматривает получение наночастиц трисульфида молибдена и его производных из солей молибденовой кислоты формулы  $M_2MoO_4$ , где  $M = NH_4, Na$  и донора серы, в качестве которого используют неорганический сульфид или полисульфид общей формулы  $M'_2S_n$ , где  $M' = NH_4, Na$ ,  $n = 1-4$ , или тиомочевину, далее аналогично первому варианту.

В предложенном способе, согласно любому варианту реализации, термическую обработку ведут при температуре  $150-220^\circ C$  в течение 1-2 часов, а в качестве растворителя используют метанол, этанол, пропанол, изопропанол, н-бутанол, изобутанол, втор-бутанол, ацетон или изооктан.

2 н.п., 2 з.п., 1 табл., 2 рис.